

Journal of Organometallic Chemistry, 375 (1989) C9–C12
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20171PC

Preliminary communication

Reaktionen mit sterisch gehinderten Stannylphosphinen: Synthese des ersten Zinn-substituierten Diphosphens

Dieter Hänssgen *, Heinz Aldenhoven und Martin Nieger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße, D-5300 Bonn (B.R.D.)
 (Eingegangen den 19. Juni 1989)

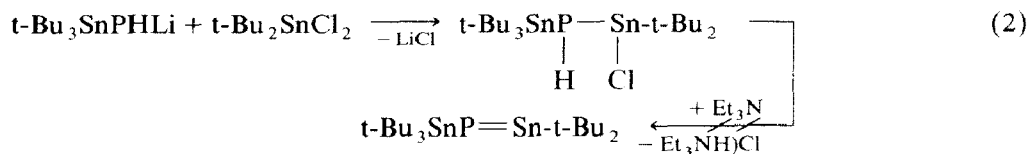
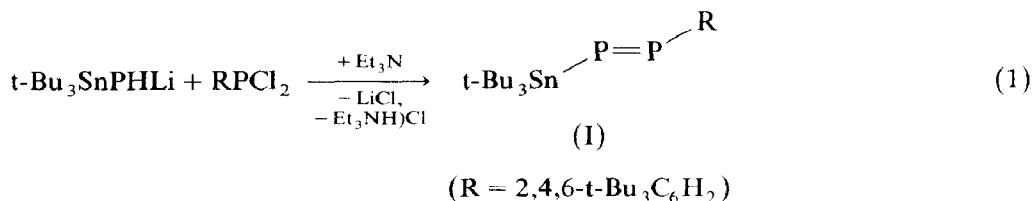
Abstract

A stable stannylated diphosphene, $t\text{-Bu}_3\text{SnP}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}t\text{-Bu}_3)$, was prepared from $2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$ and $t\text{-Bu}_3\text{SnPHLi}$ in the presence of Et_3N . The novel diphosphene was characterized by NMR (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn) and mass spectroscopy and its molecular structure determined by X-ray crystallography (space group $P2_1/c$, $Z = 4$).

Die Spaltung der P–Elementbindung funktioneller Diphosphene $\text{EP}=\text{PR}$ ($\text{E} = \text{z.B. Me}_5\text{C}_5$, NR_2 oder SiMe_3) durch Substitutions- [1,2] und Kondensationsreaktionen [3] hat sich als Syntheseprinzip zur Herstellung weiterer Verbindungen mit $\text{R-P}=\text{P-R}$ -Strukturelement bewährt. Stannylierte Diphosphene $\text{R}_3\text{SnP}=\text{PR}$, bislang noch unbekannt, sollten aufgrund ihrer reaktiven Sn–P-Bindung [4] für analoge Reaktionen besonders geeignet sein.

Einen einfachen Zugang zu dieser Stoffklasse ermöglicht die Umsetzung sterisch belasteter Lithium-stannylphosphide R_3SnPHLi mit Organodichlorphosphanen in Gegenwart einer Hilfsbase. So erhält man durch Reaktion äquimolarer Mengen Lithium-tri-*t*-butylstannyl-phosphid [5*], 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-dichlorphosphan und Triethylamin das 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-tri-*t*-butylstannyl-diphosphen (I) (Gl. 1). Die bei Raumtemperatur beständige Verbindung fällt beim Abkühlen der Reaktionslösung (Diethylether) in Form violetter Kristalle aus (Fp. 144°C , Ausb. 62%).

* Literaturzitate mit einem Sternchen verweisen auf eine Anmerkung im Literaturverzeichnis.



Zusammensetzung und Struktur von I sind durch Elementaranalyse (Gef.: C, 60.17; H, 9.55. Ber.: C 60.31; H, 9.45%), das Massenspektrum ($m/e = 541$ ($M^+ - \text{t-Bu}$, 14%)), NMR-Spektren sowie durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Im ^1H -NMR Spektrum von I: ((CDCl_3): δ 1.38 (s, 27H, t-Bu₃Sn), 1.42 (s, 18H, o-t-Bu), 1.29 (s, 9H, p-t-Bu), 7.41 ppm (s, 2H, C₆H₂); $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 60/62 Hz) stimmen Lage und rel. Int. der integrierten Signale mit der angegebenen Formel überein. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ((CDCl_3): δ 465.71 (P^A) 446.57 ppm (P^B); $^1J(\text{P}-\text{P})$ 607.9 Hz) zeigt erwartungsgemäß ein Dublett in einem Bereich chemischer Verschiebung, der dem bekannter organyl-subst. *trans*-Diphosphene entspricht [7]. Das ^{119}Sn -Signal erscheint aufgrund der Kopplung mit zwei nicht-äquivalenten P-Atomen als Doppeldublett ((C_6D_6): δ -23.83 ppm (dd); $^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ 904.4, $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ 51.2 Hz).

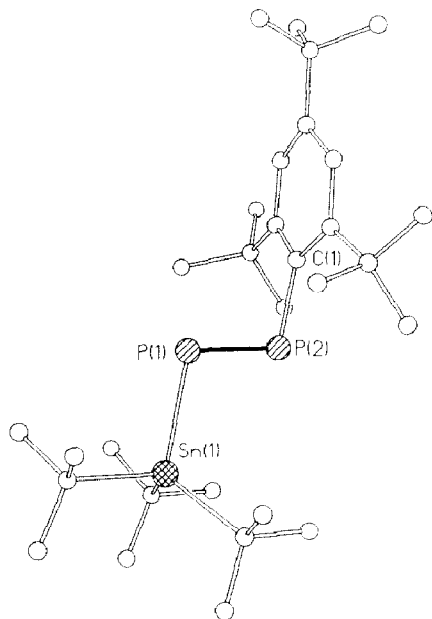


Fig. 1. Molekülstruktur von I. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) (in Auswahl): P(1)-P(2) 203.1(3), P(1)-Sn(1) 254.6(2), P(2)-C(1) 187.1(7); Sn(1)-P(1)-P(2) 100.6(1), P(1)-P(2)-C(1) 102.2(2); Torsionswinkel Sn(1)-P(1)-P(2)-C(1) 179.1(2).

Für die Größe des ^{119}Sn -Shifts $t\text{-Bu}_3\text{Sn}$ -subst. Zinn-Phosphorverbindungen sind Koordination und Bindung am $\lambda^3\text{-P}$ -Atom offenbar von untergeordneter Bedeutung, da, unabhängig von der Koordinationszahl 2 oder 3 und der Substituentenart, ähnliche chemische Verschiebungen auftreten. Hinweise auf die Koordinationssituation im $t\text{-Bu}_3\text{Sn-P}$ -Strukturelement geben jedoch die $^{119}\text{Sn}\text{-}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten, die mit zunehmender sterischer Belastung des Sn-Atoms anwachsen (Werte der $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{31}\text{P})$ -Kopplung in Klammern): $t\text{-Bu}_3\text{SnPH}_2$ (625.6), $t\text{-Bu}_3\text{SnPH}(\text{SiMe}_3)$ (859.0), $t\text{-Bu}_3\text{SnPH-t-Bu}$ (897.0), **I** (904.4), $t\text{-Bu}_3\text{SnPHSn}(t\text{-Bu}_2)\text{Cl}$ (920.0), $t\text{-Bu}_3\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$ (1027.8), $t\text{-Bu}_3\text{SnP}(t\text{-Bu})\text{SiMe}_3$ (1111.2 Hz) [6,8].

Verbindung **I** kristallisiert monoklin mit a 915.9(3), b 3274.8(9), c 1137.7(2) pm; β 97.68(2)°; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); V 3.382 nm³; Z = 4 [9*].

P-P-Doppelbindungs-länge und die Valenzwinkel an den P-Atomen (Fig. 1) sind mit den bei symmetrisch subst. *trans*-Diphosphenen gefundenen Werten vergleichbar [7,10]. Die Atome des *trans*-konfigurierten SnP=PC-Bindungssystems liegen in einer Ebene, die orthogonal zur Ringebene des Arens steht. Der P-Sn-Bindungsabstand liegt in einem, auch bei cyclischen Sn-P-Verbindungen gefundenen Bereich [6,11] (P-Sn-Bindungsabstände acyclischer Verbindungen wurden zuvor noch nicht bestimmt).

Der Versuch, $t\text{-Bu}_3\text{SnPHLi}$ und $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ in Gegenwart von Et_3N nach Gl. 2 zum Phosphastannen $t\text{-Bu}_3\text{SnP=Sn-t-Bu}_2$ zu kondensieren, blieb erfolglos. Zwar bildet sich das Zwischenprodukt $t\text{-Bu}_3\text{SnPHSn}(t\text{-Bu}_2)\text{Cl}$ (Fp. 159°C; Ausb. 58.8%), das jedoch weder mit Et_3N noch mit Lithiumorganylen zur gewünschten Verbindung dehydrochloriert werden konnte: Mit Et_3N oder $t\text{-BuLi}$ erfolgt keine Reaktion, $n\text{-BuLi}$ reagiert unter LiCl-Eliminierung und Sn-Alkylierung des $t\text{-Bu}_2\text{Sn}$ -Restes.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Der Fa. Höchst AG/Werk Knapsack, D-5030 Hürth, danken wir für eine Chemikalienspende.

Literatur

- 1 P. Jutzi und U. Meyer, *Phosphorus and Sulfur*, 40 (1988) 275.
- 2 L.N. Markovski, V.D. Romanenko und A.V. Ruban, *Phosphorus and Sulfur*, 30 (1987) 447.
- 3 E. Niecke, O. Altmeyer und M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1988), 945.
- 4 H.P. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 812; H.P. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, *ibid.*, 77 (1965) 912.
- 5 Hergestellt durch Reaktion von Tri-*t*-butylstannylphosphin [6] mit äquimolaren Mengen einer 1.6 M Lösung von Lithiummethyll.
- 6 D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 47.
- 7 A.H. Cowley und N.C. Norman in *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 34, S.3ff, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 8 D. Hänssgen und H. Aldenhoven, noch unveröffentlicht.
- 9 Röntgenstrukturanalyse von **I** ($\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Sn}$): M = 597.4; violette Kristalle ($0.2 \times 0.25 \times 0.4$ mm³); $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 0.86 mm⁻¹; $d_{10} = 1.17$ g/cm³; 4423 symmetrie-unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max.}} 45^\circ$), davon 3088 mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Patterson-Methode) und -verfeinerung (298 Parameter) verwendet; C-, P- und Sn-Atome anisotrop, H-Atome mit einem "riding"-Modell verfeinert; R = 0.048 (R_w = 0.043, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53945, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 10 P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 894; A. Dubourg, J.-P. Declercq, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, M. Lazraq, *Acta Cryst., C*, 44 (1988) 2004.
- 11 B. Mathiasch und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 814; A.H. Cowley, S.W. Hall, C.M. Nunn und J.M. Power, *ibid.*, (1988) 874.